

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06232451 A

(43) Date of publication of application: 19.08.94

(51) Int. Cl

H01L 33/00

H01L 21/205

(21) Application number: 05042125

(71) Applicant: NICHIA CHEM IND LTD

(22) Date of filing: 05.02.93

(72) Inventor: NAKAMURA SHUJI
NAGAHAMA SHINICHI

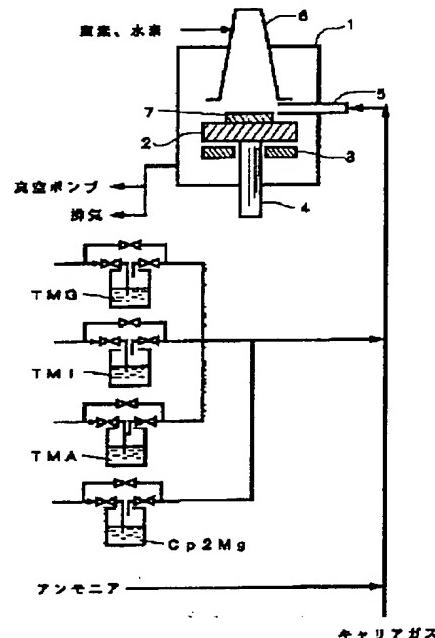
(54) GROWING METHOD OF P-TYPE GALLIUM NITRIDE

(57) Abstract:

PURPOSE: To furnish a growing method whereby GaN doped with a P-type dopant can be made to be of a P-type of a low resistance during the growth without necessitating any post-treatment.

CONSTITUTION: After a gallium nitride compound semiconductor expressed by a general formula $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ (where $0 < x < 1$, $0 < y < 1$) is made to grow by an organic metal compound vapor growth method, GaN doped with Mg in the range of $1 \times 10^{17}/cm^3$ - $3 \times 10^{20}/cm^3$ is made to grow on the gallium nitride compound semiconductor.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-232451

(43)公開日 平成6年(1994)8月19日

(51)Int.Cl.
H 01 L 33/00
21/205

識別記号
C 7376-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-42125

(22)出願日 平成5年(1993)2月5日

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化
学工業株式会社内

(72)発明者 長濱 健一

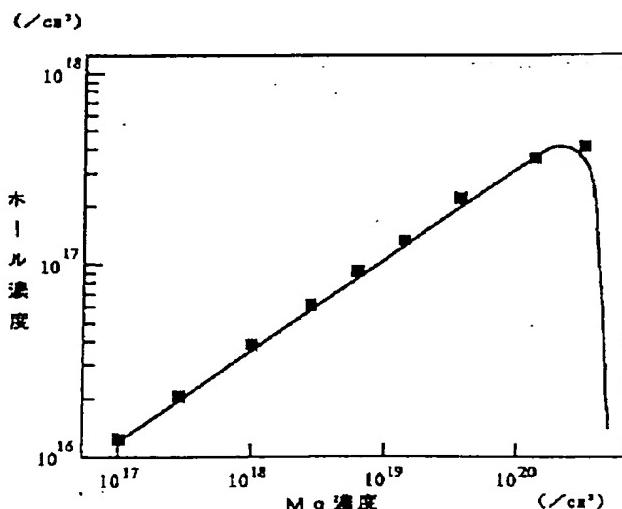
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化
学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 p型窒化ガリウムの成長方法

(57)【要約】

【目的】 p型ドーパントをドープしたGaNを何の後処理も必要とせず、成長中に低抵抗なp型とすることができる成長方法を提供する。

【構成】 有機金属化合物気相成長法により、一般式 $InXA_1YG_{1-X}YN$ (但し $0 < X < 1$, $0 \leq Y < 1$) で表される窒化ガリウム系化合物半導体を成長した後、該窒化ガリウム系化合物半導体の上に、Mgを 1×10^{17} /cm³ ~ 3×10^{20} /cm³ の範囲でドープしたGaNを成長させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機金属化合物気相成長法により、一般式 $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ （但し $0 < X < 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ ）で表される窒化ガリウム系化合物半導体を成長させた後、該窒化ガリウム系化合物半導体の上に、Mgを $1 \times 10^{17}/cm^3 \sim 3 \times 10^{20}/cm^3$ の範囲でドープしたGaNを成長させることを特徴とするp型窒化ガリウムの成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される窒化ガリウムの成長方法に関し、特にMgをドープした低抵抗なp型窒化ガリウムの成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等の青色発光デバイスの材料として注目されているGaN、GaAlN、InGaN、InAlGaN等の窒化ガリウム系化合物半導体は、有機金属化合物気相成長法（以下MOCVD法という。）を用いて成長できることが知られている。この方法によると、窒化ガリウム系化合物半導体は、基板を設置した反応容器内に、有機金属化合物ガスソースとしてTMG（トリメチルガリウム）、TMA（トリメチルアルミニウム）、TMI（トリメチルインジウム）等のIII族源のガスと、アンモニア、ヒドラジン等のV族源のガスとを供給し、結晶成長温度をおよそ $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の高温に保持して、基板上に成長される。さらに、窒化ガリウム系化合物半導体をn型、i型、あるいはp型にするため、ドーパントガスを前記有機金属化合物ガスに混合して供給する。基板としてはサファイア、ZnO、Si、SiC等が知られているが、一般的にはサファイアが用いられている。n型ドーパントとしては、Si、Geが用いられており、p型ドーパントとしては、Mg、Znが用いられている。

【0003】しかしながら窒化ガリウム系化合物半導体を使用した発光デバイスは未だ実用化されていない。その理由はp型ドーパントをドープした窒化ガリウム系化合物半導体が低抵抗なp型とならず、ほとんど絶縁体に近いi型（insulator）となるため、p-n接合ができるないからである。従って、窒化ガリウム系化合物半導体を用いた従来の青色発光デバイスは、このi型GaN層を発光層とする、いわゆるMIS構造のものしか知られていないのが実状であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】高抵抗なi型GaNを低抵抗なp型とするため、例えば特開平3-218625号公報、特開平2-42770号公報、および特開平2-257679号公報において、Mg、Zn等のp型ドーパントをドープしたGaAlNに電子線を照射する

技術が開示されている。しかしながら、この技術では電子線の侵入深さのみ、即ち極表面しか低抵抗化できないため、p型ドーパントをドープしたGaAlNは必ず最上層に形成する必要がある。また、電子線を走査しながらウエハー全体を照射しなければならないため、面内均一に低抵抗化できないという問題がある。しかも、電子線照射工程は、窒化ガリウム系化合物半導体成長後に行わねばならないため、半導体素子を作成する工程において新たな工程となり、歩留を低下させる恐れがある。

10 【0005】p型ドーパントをドープした窒化ガリウム系化合物半導体を何の後処理も必要とせず、成長中に低抵抗なp型とすることができれば、p-n接合を有するシングルヘテロ、ダブルヘテロ構造発光素子が実現可能となり、さらにp型層を素子内部に閉じこめた素子もできる。特に、p型ドーパントをドープした二元混晶のGaNは、他のInGaN、AlGaN等の三元混晶、四元混晶窒化物半導体に比して、結晶性にも優れており、p型層として最も実用性が高いという利点を有している。

20 【0006】従って本発明はこのような事情を鑑み成されたものであり、p型ドーパントをドープしたGaNを何の後処理も必要とせず、成長中に低抵抗なp型とすることができる成長方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】我々はMOCVD法でp型GaNを成長させるにあたり、インジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体層上に、特定のp型不純物を、特定量ドープしながら成長させることにより、上記目的が達成できることを新たに見いだし本発明を成すに至った。即ち、本発明のp型GaNの成長方法は、MOCVD法により、一般式 $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ （但し、 $0 < X < 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ ）で表される窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させた後、その窒化ガリウム系化合物半導体層の上にMgを $1 \times 10^{17}/cm^3 \sim 3 \times 10^{20}/cm^3$ の範囲でドープしたGaNを成長させることを特徴とする。

30 【0008】本発明の成長方法において、有機金属化合物ガスソースとして、例えばGaN源としてTMG、TEG（トリエチルガリウム）、Al源としてTMA、TEA、インジウム源としてTMI、TEI、Mg源としてCp2Mg等が使用できる。またMOCVD法によりInAlGaNを成長させる場合、高温でInが分解しやすいため、GaN源のガスよりも多くIn源のガスを供給して、成長温度 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲とすることによりInAlGaNが成長できる。

【0009】

【作用】Inを含む窒化ガリウム系化合物半導体の上に、特定量のMgをドープしたGaNを成長させると、なぜ何の後処理も必要とせずp型になるかというと、それは、Inを含まない窒化ガリウム系化合物半導体は非

常に硬い結晶であり、その硬い結晶の上に、同じく硬いGaNを積層しようとすれば、物理的にGaNの結晶に歪が生じてくることにより、結晶性が悪くなると考えられる。そこでInを含有する窒化ガリウム系化合物半導体を先に成長させることにより、そのインジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体層が柔らかい層となり、GaNを成長させる際の緩衝層として作用する。従って、その緩衝層の上に硬いGaNを積層しても、結晶性が悪くならないために、優れた結晶性のGaNが得られ、容易にp型になるのである。

【0010】図2は、MgドープGaN層中のMg濃度と、そのMgドープGaN層のホール濃度との関係を示す図である。このMgドープGaNは、図1に示すMOCVD装置を用い、サファイア基板上に、2μmのGaN層と、0.1μmのIn0.1Ga0.9N層とを順に成長させ、そのIn0.1Ga0.9N層の上にMgをドープして厚さ1μm成長させたGaN層であり、Mg濃度は蛍光X線分析装置により分析した。この図に示すように、InGaNの上にMgドープGaNを成長させることにより、ホール測定が可能となり、Mg濃度が $3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ を超えると、急激にホール濃度が減少し、ホール測定不可能となる。ホール濃度は、抵抗率に反比例し、一般に抵抗率 $\rho = 1 / (p \cdot q \cdot \mu)$ (但し、p=ホール濃度、q=電子素電荷= 1.6×10^{-19} 、 μ =移動度=10)なる式で表される。従って、ホール濃度が $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 以上あるMgドープGaNの抵抗率は、およそ $70 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、明らかにp型特性を示していることがわかる。なお特に、図示していないが、前述の2μmのGaN層の上に、直接MgドープGaNを成長させた場合、MgドープGaNは、Mg濃度にかかわらず高抵抗なi型となり、ホール測定是不可能であった。これより、インジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体の上に成長させることにより、MgドープGaNの結晶性が極めてよくなり、容易にp型となることが確認された。

【0011】また、図3に、前記MgドープGaNにHe-Cdレーザーを照射してそのフォトルミネッセンス測定した場合に、フォトルミネッセンスのスペクトルのピーク波長と、Mg濃度との関係を示す。この図に示すように、Mg濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ より少ないと、ピーク波長は約390nm(バンドギャップエネルギー3.18eV)とほとんど変化せず、 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ を超えると波長が長波長側に変化はじめ、 $3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以上では450nm(2.75eV)とほぼ一定になる。

【0012】この結果より、我々は、インジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体の上に成長させたMgドープGaNのバンドモデルとして図4のようなものを考えた。即ち、Mg濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ より少ないとときは、0.22eV(3.14eV-3.18eV)のM

gアクセプターのみがGaNのエネルギーギャップ中にできる。 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ を超えるに従い0.22eVよりも上の準位に多数のエネルギー準位ができる。しかし、Mg濃度が $3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 、即ち0.65eV(3.40eV-2.75eV)を超えるとMgアクセプター準位が何らかの原因で水素でパッシベーションされて高抵抗になると考えられる。

【0013】

【実施例】図1は本発明の成長方法に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図であり、反応部の構造、およびその反応部と通じるガス系統図を示している。1は真空ポンプおよび排気装置と接続された反応容器、2は基板を載置するサセプター、3はサセプターを加熱するヒーター、4はサセプターを回転、上下移動させる制御軸、5は基板に向かって斜め、または水平に原料ガスを供給する石英ノズル、6は不活性ガスを基板に向かって垂直に供給することにより、原料ガスを基板面に押圧して、原料ガスを基板に接触させる作用のあるコニカル石英チューブ、7は基板である。TMG、TM

- 10 C₂H₆、TMA、Cp2Mg等の有機金属化合物ソースは微量のバブリングガスによって気化され、メインガスであるキャリアガスによって反応容器内に供給される。なお、特に図示していないが、各原料ガス、キャリアガスの流量は、各ガスラインに設置されたマスフローコントローラ(MFC)によって制御されている。

【0014】【実施例1】まず、よく洗浄したサファイア基板7をサセプター2にセットし、反応容器内を真空排気した後、反応容器内を水素で十分置換する。次に、石英ノズル5から水素を流しながらヒーター3で温度を30 1050°Cまで上昇させ、20分間保持してサファイア基板7のクリーニングを行う。

【0015】続いて、温度を510°Cまで下げ、石英ノズル5からアンモニア(NH₃)4リットル/分と、TMGを 2.7×10^{-6} モル/分と、キャリアガスとして水素を2リットル/分とで流しながら、GaNバッファー層を約200オングストローム成長する。この間、コニカル石英チューブ7からは水素を10リットル/分と、窒素を10リットル/分とで流し続け、サセプター2をゆっくりと回転させる。

【0016】GaNバッファ層成長後、TMGのみ止め、温度を1020°Cまで上昇させる。温度が1020°Cになつたら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを 6.0×10^{-6} モル/分で流して、GaN層を約4μm成長させる。

【0017】GaN層成長後、キャリアガスを窒素に切り替え、温度を800°Cまで上昇させる。800°Cになつたら、窒素を2リットル/分、TMGを 2×10^{-6} モル/分と、TMIを 3×10^{-6} モル/分と、シランガスを 2×10^{-9} モル/分と、NH₃を4リットル/分とで流しながら、SiドープIn0.1Ga0.9N層を100オ

ングストローム成長させる。なおこの間コニカル石英チューブ7から供給するガスも窒素のみとし20リットル/分で流し続ける。

【0018】SiドープIn0.1Ga0.9N層成長後、NH₃のみ流し、温度を1020°Cまで上昇させる。1020°Cになったら、再びTMGを5.4×10⁻⁶モル/分と、Cp2Mgを0.5×10⁻⁶モル/分と、アンモニアを4リットル/分とで流しながらMgドープGaN層を1μmの膜厚で成長させる。

【0019】成長後、ウエハーを反応容器から取り出し、最上層のMgドープGaNのMg濃度を測定すると6×10¹⁸/cm³であり、また抵抗率は7Ω·cmと明らかにp型を示した。

【0020】なお、このウエハーをこのままチップ状に加工し、青色発光ダイオードに組み込んで発光させると、順方向電流20mAにおいて、順方向電圧5V、発光波長400nm、発光出力250μWと非常に優れた特性を示した。

【0021】【実施例2】実施例1において、SiドープInGaN層のインジウム組成比をIn0.15Ga0.85Nとする他は実施例1と同様にして、その上にMgドープGaNを成長させたところ、Mg濃度6×10¹⁸/cm³、抵抗率7Ω·cmと、実施例1と同じp型特性を示した。

【0022】【実施例3】実施例1において、SiドープInGaN層のインジウム組成比をIn0.25Ga0.75Nとする他は同様にして、その上にMgドープGaNを成長させたところ、Mg濃度6×10¹⁸/cm³、抵抗率7Ω·cmと、実施例1と同じp型特性を示した。

【0023】【実施例4】実施例1において、Cp2Mgの流量を多くしてMgドープGaNのMg濃度を5×10¹⁹/cm³とする他は、同様にしてMgドープGaNを成長させたところ、抵抗率3Ω·cmと、同じくp型特

性を示した。

【0024】【比較例】実施例1において、GaN層を成長させた後、そのGaN層の上に、実施例1と同様の条件で直接MgドープGaNを成長させたところ、Mg濃度は実施例1と同じく6×10¹⁸/cm³であったが、非常に高抵抗なためホール測定を行うことができなかつた。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の成長方法によると、MgドープGaNを何の後処理も必要とすることなく、低抵抗なp型とすることができます。しかも、成長中にすでにp型となっているため深さ方向均一である。このためこのp型GaNを用いることにより、ダブルヘテロ構造の発光素子を容易に得ることができる。またp型層を半導体層内部に閉じこめた構造も可能となるため、レーザーダイオードも実現可能となり、その産業上の利用価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図。

【図2】MgドープGaN層中のMg濃度と、そのMgドープGaN層のホール濃度との関係を示す図。

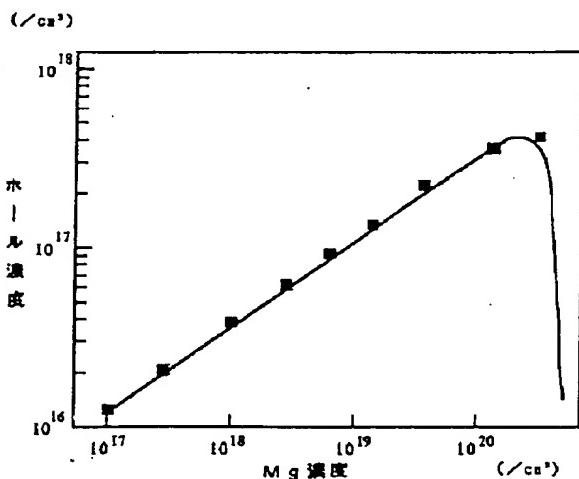
【図3】MgドープGaN層のフォトoluminescenceのスペクトルのピーク波長と、Mg濃度との関係を示す図。

【図4】MgドープGaN層のバンドモデル図。

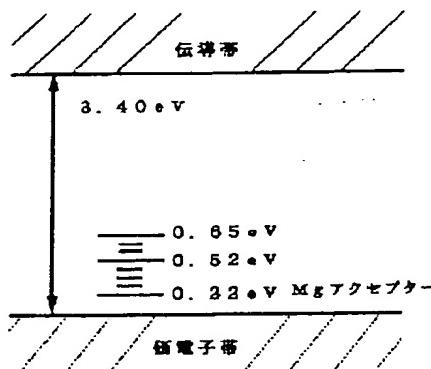
【符号の説明】

- | | | | |
|---|--------------|---|------------------|
| 1 | 反応容器 | 2 | サセプター |
| 3 | ヒーター | 4 | 制御軸 |
| 5 | 石英ノズル | 6 | コニカル石英チューブ |
| 7 | サファイア板 | | |

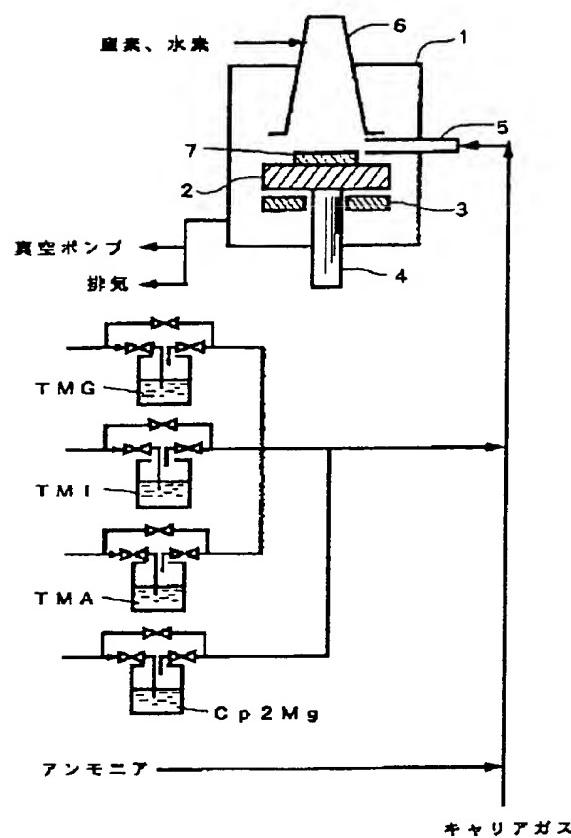
【図2】



【図4】



【図1】



【図3】

